

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 OCT 2000	
WIPO	PCT

101070242

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 41 651.6

Anmeldetag: 01. September 1999

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Isoxazol-Derivate und ihre Verwendung in
flüssigkristallinen Mischungen

IPC: C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Seiler

31. August 1999
H60583 IB/SF/ih

5

Isoxazol-Derivate und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

- 10 Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigt smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

- 15 Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu
- 20 blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

- Für eine vertiefende Erörterung der technischen Anforderungen an FLCs wird auf die europäische Patentanmeldung 97118671.3 sowie die DE-A 197 48 432
- 25 verwiesen.

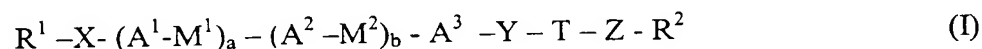
Für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, speziell im inverse mode betrieben, sind 3,5-Diarylisoazole in JP-A 10-333113 beschrieben.

- 30 Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert, unter anderem auch deshalb, weil erst

das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß Isoxazol-derivate der Formel (I) schon in geringen Zumischmengen die Eigenschaften von Flüssigkristallmischungen, insbesondere chiral-smektischen Mischungen, günstig beeinflussen, z. B. hinsichtlich der dielektrischen Anisotropie und/oder des Schmelzpunktes, aber auch hinsichtlich des Schaltverhaltens, den Werten des Tiltwinkels bzw. dessen
- 10 Temperaturabhängigkeit.

Gegenstand der Erfindung sind daher Isoxazol-Derivate der Formel (I),



15

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

T ist ungerichtet

Isoxazol-3,5-diyl

20

R¹

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei

25

a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder

b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder

30

c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

- d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome entweder
- 5 -CH₃, -OCH₃, -CF₃, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder
- in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;
- 10

R²

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,

15 a) daß die dem Isoxazol nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist

b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist.

20

X :

eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-

Y :

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-

Z :

eine Einfachbindung oder -O-

25

A¹, A², A³ sind unabhängig voneinander

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert

• durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-

30 1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach

substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl;

M^1, M^2 sind unabhängig voneinander ungerichtet

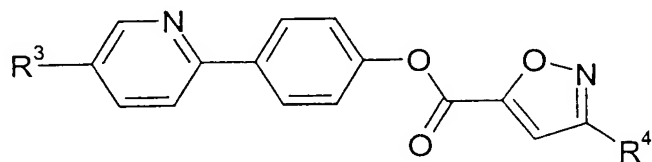
- 5 $-OC(=O)-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-OC(=O)CH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$,
 $-C\equiv C-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung;

a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

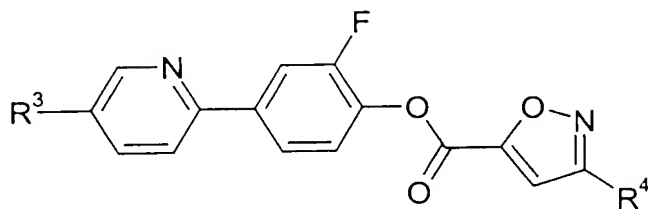
- 10 "terminal" bedeutet z.B. in R^1 die an X oder an H anknüpfenden CH_2 -Gruppen.
 "ungerichtet" bedeutet die Möglichkeit eines spiegelverkehrten Einbaus der Gruppe.

Bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-15)

15

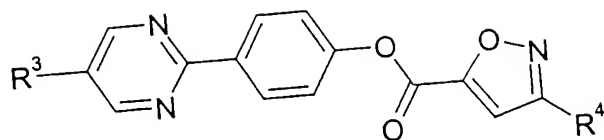


(I-1)



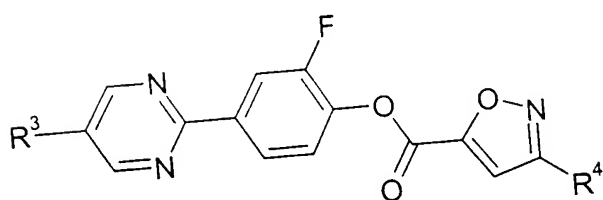
(I-2)

20



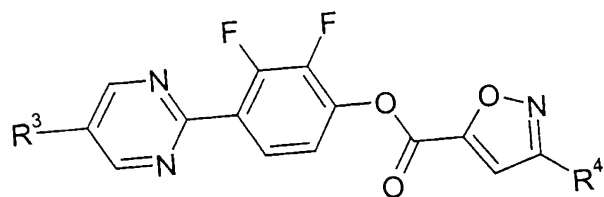
(I-3)

5

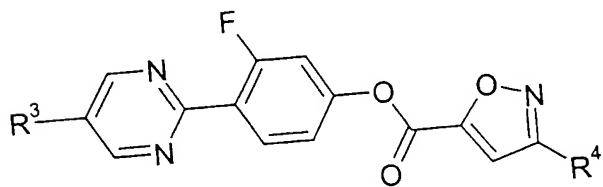


(I-4)

10

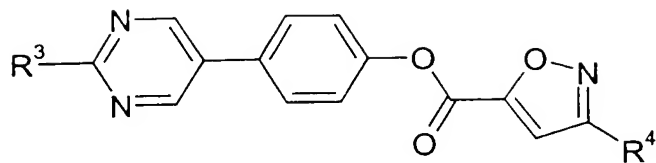


(I-5)

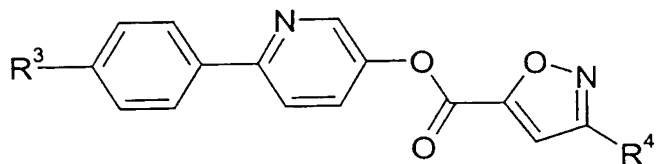


(I-6)

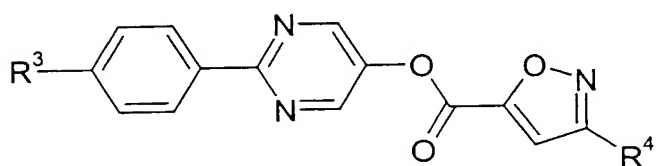
15



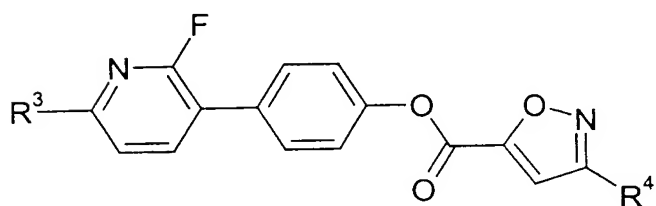
(I-7)



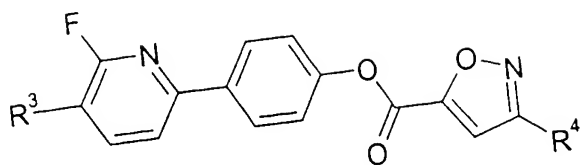
(I-8)



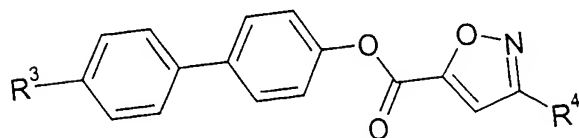
(I-9)



(I-10)

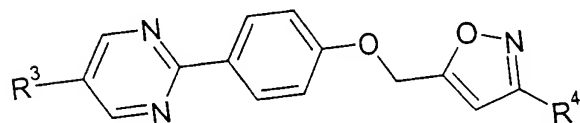


(I-11)

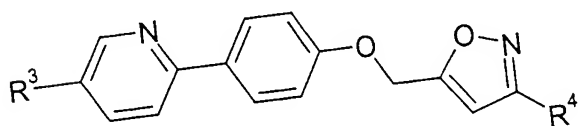


(I-12)

5

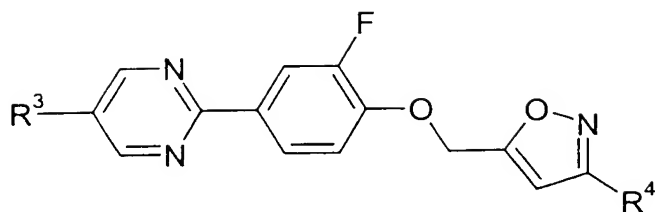


(I-13)



(I-14)

10



(I-15)

in denen bedeuten:

- 5 **R³** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

- 10 **R⁴** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkyloxyrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen,

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen **R³** einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen und **R⁴** einen geradkettigen Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 16 C-Atomen bedeuten.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-16), in denen **R³** einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und **R⁴** einen geradkettigen Alkyl- oder Alkyloxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel (I), die als optisch aktive Komponenten (Dotierstoff) Einsatz in Flüssigkristallmischungen finden sollen, sind diejenigen bevorzugt, bei denen die Alkylgruppe die asymmetrischen C-Atome enthält in Form mindestens einer der Gruppierungen

- a) -C*H(CH₃)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- b) -OC*H(CH₃)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- c) -OC*H(CH₃)CO₂C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist

- 5
- d) $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
 - e) $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}^*\text{H}(\text{F})\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
 - f) $-\text{OCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{F})\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
 - g) $-\text{OCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{F})\text{C}^*\text{H}(\text{F})\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
 - h) Oxiran-2,3-diyl

worin C* das asymmetrische C-Atom markiert.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.
- 15 Es kann sich jedoch als erforderlich erweisen, die Literaturmethoden für die Erfordernisse mesogener Bausteine zu variieren / modifizieren, da z. B. funktionelle Derivate mit langen ($> \text{C}_6$) Alkylketten häufig ein geringeres Reaktionsvermögen zeigen als z. B. die Methyl- oder Ethylanaloga.
- 20 Was die Verknüpfung funktioneller Derivate der Isoxazole mit anderen flüssigkristallspezifischen Bausteinen anbelangt, wird ausdrücklich auf DE-A 197 48 432 verwiesen, in der eine Auflistung dem Fachmann geläufiger Methoden angegeben ist.
- 25 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen, besonders bevorzugt chiral-smektischen Flüssigkristallmischungen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in chiral-smektischen Flüssigkristallmischungen, die in Anzeigen mit Aktivmatrix-Elementen betrieben werden.
- 30 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung in Mischungen für Aktivmatrix-LCDs, bei denen die chiral-smektische Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomaine ausbildet.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt ferroelektrische (chiral smektische) Flüssigkristallmischungen, enthaltend eine oder mehrere
5 Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

10 Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

15 Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen
20 Patentanmeldung PCT/EP 96/03154 sowie DE-A 197 48 432 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen,
25 Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, vorzugsweise eine smektische, enthaltend eine
30 Flüssigkristallmischung, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält.

Insbesondere bevorzugt sind ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen, die Aktivmatrix-Elemente enthalten (siehe z. B. DE-A 198 22 830).

- 5 In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
- 10 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiel 1:

- 15 **3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester**
4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 1,7 g 3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäure (hergestellt nach Xue et al., Bioorg.Med.Chem.Letters 8 (1998) 3499 durch Umsetzung des käuflichen 3-Hydroxy-isoxazol-5-carbonsäuremethylesters mit 1-Brompropan bei 60°C in Dimethylformamid / Kaliumcarbonat und
20 anschließende Verseifung mit LiOH in Tetrahydrofuran) und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und
25 Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle mit der Phasenfolge X 91 S_A 109 N 126 I erhalten.

Analog Beispiel 1 lassen sich die Verbindungen (I-1) bis (I-12) herstellen, in denen R⁴ einen Alkyloxyrest darstellt; unter Verwendung der nach Dulin et al., Proc.Soc.exp.Biol.Med., 1966, 121, 777 hergestellten 3-Alkyl-isoxazol-5-carbonsäuren sind auch die Verbindungen (I-1) bis (I-12) erhältlich, in denen R⁴
30 einen Alkylrest bedeutet.

Beispiel 2

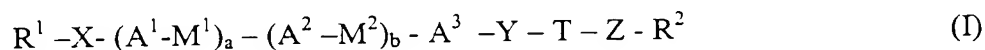
(3-Propyloxy-isoxazol-5-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether
Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-
5 pyrimidin-2-yl)phenol und 3-Propyloxy-isoxazol-5-yl-methanol (hergestellt durch LiAlH_4 -Reduktion von 3-Propyloxy-isoxazol-5-carbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

10

Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) erhalten werden.

Patentansprüche

- 5 1. Isoxazol-Derivate der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

10

T ist ungerichtet

Isoxazol-3,5-diyl

R¹

15

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei

- a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder
- 20 b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder
- c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- 25 d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH₃, -OCH₃, -CF₃, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder
- 30 in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;

R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,

a) daß die dem Isoxazol nächste -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist

b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist.

X : eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-

Y: -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-

Z: eine Einfachbindung oder -O-

A¹, A², A³ sind unabhängig voneinander

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl;

M¹, M² sind unabhängig voneinander ungerichtet

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,
 -C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung;

a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

2. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
5 ferroelektrisch (chiral smektisch) ist.

4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie nematisch ist.

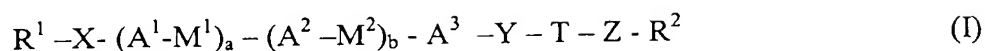
10 5. Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

6. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine
15 ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 5.

7. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrixelemente enthält und die Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.

Zusammenfassung

5 Isoxazol-Derivate der Formel (I),



wobei beispielsweise

10

T ungerichtet Isoxazol-3,5-diyl ist,

R^1 und R^2 Wasserstoff sind,

15

X: eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O- ist,

Y: -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂- ist,

Z: eine Einfachbindung oder -O- ist,

20

A^1 , A^2 , A^3 unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl sind,

M^1 , M^2 unabhängig voneinander ungerichtet

-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-,

-C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung sind,

25

a, b unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 sind,
werden in FLC-Mischungen eingesetzt.

